

## BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217694  
 (43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl. C25D 11/20  
 C25D 13/00

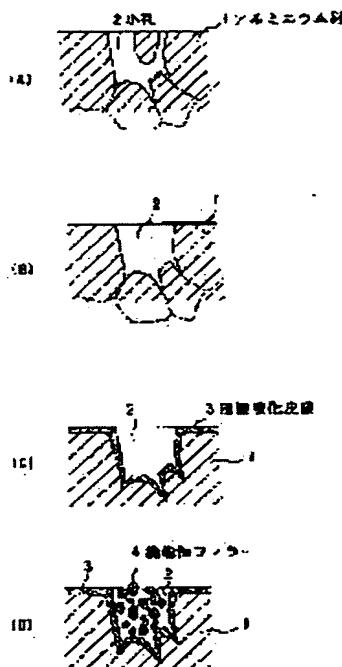
(21)Application number : 10-029023 (71)Applicant : YKK CORP  
 (22)Date of filing : 28.01.1998 (72)Inventor : AIKAWA KAZUO

## (54) FUNCTIONAL FILLER-CARRYING ALUMINUM MATERIAL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a functional filler-carrying aluminum material in which many fine pores with sizes of  $\mu\text{m}$  order or above are formed on the surface, and filler particles having functionality of color-development, light-emission, humidity conditioning, perfume or the like are deposited into the fine pores.

SOLUTION: An aluminum material 1 is anodically electrolyzed in an electrolytic bath contg. a halide to form many fine pores 2 on the surface of the aluminum material (an electrolytic etching stage), thereafter, the aluminum material is anodically oxidized to form anodically oxidized films 3 on the surface of the aluminum material and the surfaces of the fine pores, next, the aluminum material is immersed into a functional filler-dispersing body, and functional filler particles 4 are migrated and deposited into the fine pores by an electrophoresis method. After the formation of the fine pores, they may selectively be subjected to alkali etching, or, before the electrolytic etching stage, the anodically oxidized films or a barrier layer may be formed by preliminary anodic oxidation. Moreover, the preliminary anodic oxidation treatment and the formation of the fine pores by the electrolytic etching may simultaneously be executed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3445135

[Date of registration] 27.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-217694

(43) 公開日 平成11年(1999)8月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 25 D 11/20  
13/00

識別記号  
302

F I  
C 25 D 11/20  
13/00

302  
N

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全13頁)

(21) 出願番号 特願平10-29023

(22) 出願日 平成10年(1998)1月28日

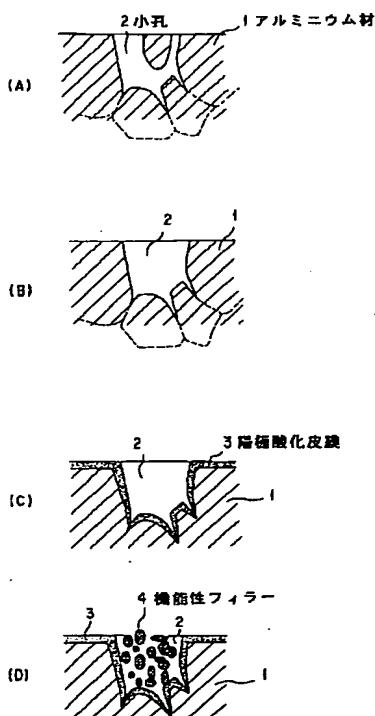
(71) 出願人 000006828  
ワイケイケイ株式会社  
東京都千代田区神田和泉町1番地  
(72) 発明者 相川 和夫  
富山県滑川市上小泉526-2  
(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼田 駿喜

(54) 【発明の名称】 機能性フィラー担持アルミニウム材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルミニウム材の表面に  $\mu$ mオーダ以上の大さの小孔を多数形成し、該小孔内に着色、発光、調湿、磁化、芳香等の機能性フィラー粒子を析着させた機能性フィラー担持アルミニウム材及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウム材1を、ハロゲン化物を含有する電解浴中で陽極電解し、アルミニウム材表面に多数の小孔2を形成した後(電解腐食工程)、該アルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜3を形成し、次いで該アルミニウム材を機能性フィラーフィルム4中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子4を泳動・析出させる。上記小孔形成後、これを選択的にアルカリエッチングすることもでき、また上記電解腐食工程前に予備陽極酸化により陽極酸化皮膜又はバリヤー層5を形成することもできる。さらに、上記予備陽極酸化処理と電解腐食による小孔形成を同時に用うこともできる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム材を、ハロゲン化物を含有する電解浴中で陽極電解し、アルミニウム材表面に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴とする機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法。

【請求項2】 アルミニウム材を、ハロゲン化物を含有する電解浴中で陽極電解し、アルミニウム材表面に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材をアルカリエッチングする工程、アルカリエッチングされたアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴とする機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法。

【請求項3】 アルミニウム材の表面に予備陽極酸化により陽極酸化皮膜又はバリヤー層を形成する工程、該予備陽極酸化したアルミニウム材を、ハロゲン化物を含有する電解浴中で陽極電解し、アルミニウム材表面に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴とする機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法。

【請求項4】 アルミニウム材の表面に予備陽極酸化により陽極酸化皮膜又はバリヤー層を形成する工程、該予備陽極酸化したアルミニウム材を、ハロゲン化物を含有する電解浴中で陽極電解し、アルミニウム材表面に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材をアルカリエッチングする工程、アルカリエッチングされたアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴とする機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法。

【請求項5】 アルミニウム材の表面に、ハロゲン化物を含有する酸性電解液中で $0.3 \sim 5 A/dm^2$  の電流密度で電解してバリヤー層を形成すると共に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材の製造方法。

ニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴とする機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法。

【請求項6】 アルミニウム材の表面に、ハロゲン化物を含有する酸性電解液中で $0.3 \sim 5 A/dm^2$  の電流密度で電解してバリヤー層を形成すると共に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材をアルカリエッチングする工程、アルカリエッチングされたアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴とする機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法。

【請求項7】 前記電気泳動工程後、さらに塗装を施すことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】 前記陽極酸化工程後、塗装工程の前に、さらに金属塩を含む電解着色浴中で電解着色する工程を含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】 前記請求項1乃至8のいずれか一項に記載の方法に従ってアルミニウム材表面に形成した小孔内に機能性フィラーを析着・担持させてなる機能性フィラー担持アルミニウム材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、機能性フィラー担持アルミニウム材及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、アルミニウム材表面に形成した多数の小孔内に着色顔料や発光顔料、磁性材料、調質材料等の機能性フィラーを析着もしくは充填して、所望の機能をアルミニウム材表面に付与する表面処理技術に関するものである。なお、本明細書中において、アルミニウム材とは、アルミニウム及びアルミニウム合金を総称するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年の消費生活、需要嗜好の多様化に伴って、アルミニウム材製品についても種々の色に着色することが要求されるようになっている。従来、陽極酸化処理したアルミニウム材の着色方法としては、金属塩を含有する浴中での交流電解による電解着色法がよく知られている。しかしながら、電解着色法では、ブロンズ色等の茶色系以外の着色は容易でなく、色の種類が限定されるという難点がある。

【0003】 このような問題を解決するための方策として、微細粒顔料の分散体中に電気泳動法により陽極酸化皮膜の細孔内に顔料粒子を泳動・析出させて着色する方法が種々提案されている（例えば、特公昭52-50

96号、特開平7-243092号)。しかしながら、この方法の場合、陽極酸化皮膜の細孔内に顔料粒子を析着させるためには、アルミニウム材の表面に通常の細孔径(一般に約50nm以下)より大きい細孔を有する陽極酸化皮膜を形成させること、及び該皮膜の細孔中に例えば3~150nm程度の大きさに微細化した顔料微粒子の水分散体中から電気泳動法によって顔料微粒子を泳動・析出させることが必要になり、顔料粒子を極めて小さな微粒子に微細化した顔料分散体の調製が非常に面倒であり、またその種類も限られるという難点がある。また、通常のμmオーダ以上の大好きな顔料粒子を用いた場合、陽極酸化皮膜の細孔内に析着させることができず、皮膜表面に層状に吸着、堆積した状態であるため、摩擦堅牢性が低く、顔料の脱離、それに伴う変・褪色を生じ易くなる。

【0004】一方、近年では建築材、消費材、装飾部材等の全ゆる分野において、生活空間や生活環境の快適さや高品質に対する要求から、高付加価値の製品が求められている。そのような観点から、アルミニウム材についても、調湿、発光、抗菌・防カビ、磁化等の機能を付加する試みが種々提案されている。このような付加的機能は、一般に、調湿材料、発光材料、抗菌・防カビ剤、磁性材料等の機能性フィラーを配合した塗料を電着塗装、ハケ塗りなどの方法でアルミニウム材表面に塗装することによって付与されている。しかしながら、塗装方法の場合、アルミニウム材に対する塗膜の密着性が充分でなく、特に高機能の点から厚膜が要求される場合、塗膜の密着性や性能上、解決すべき問題が多く残されている。また、一般に、塗装方法の場合、塗膜に傷が付き易く、また処理コストが高くなるという難点がある。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の総体的な目的は、機械的性質及び耐候性、耐蝕性等の化学的性質に優れ、建築内外装用の形材やパネル材、装飾材の他、電気製品フレームや、看板等の景観材など、各種分野において用いられるアルミニウム材に、着色、発光、調湿、磁化、芳香等の機能をもたせ、着色に対する多様化、生活空間における快適さや高品質素材に対するニーズに応えることにある。本発明の基本的な目的は、アルミニウム材の表面にμmオーダ以上の、通常の陽極酸化皮膜の細孔径とは比べものにならない程に大きな小孔(凹部)を多数形成し、該小孔内に機能性フィラー粒子を析着・担持させた機能性フィラー担持アルミニウム材及びその製造方法を提供することにある。

【0006】本発明の一つのより具体的な目的は、アルミニウム材の表面に形成したμmオーダ以上の大きな孔内に着色顔料、発光顔料等の着色物質、発光物質を析着もしくは充填させ、屋外で用いられても充分な耐光性、耐久性を示すと共に、変・褪色もなく、堅牢で色鮮やかな所望の色、模様に着色され、又は発光するアルミ

ニウム材及びその製造方法を提供することにある。さらに本発明の他の具体的な目的は、文字、図形等の微細なパターンの耐久性に優れた着色模様又は発光模様を形成したアルミニウム材及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の第一の側面によれば、機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法が提供され、その基本的な態様(第一の態様)は、アルミニウム材を、ハロゲン化物を含有する電解浴中で陽極電解(電解腐食もしくは孔食)し、アルミニウム材表面に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴としている。

【0008】また、本発明の第二の態様の機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法は、前記第一の態様の方法に選択的アルカリエッキング工程を組み合わせた方法である。すなわち、第二の態様によれば、アルミニウム材を、ハロゲン化物を含有する電解浴中で陽極電解し、アルミニウム材表面に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材をアルカリエッキングする工程、アルカリエッキングされたアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴とする機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法が提供される。

【0009】さらに、本発明の第三及び第四の態様によれば、前記第一及び第二の態様の各方法に予備陽極酸化処理を組み合わせた方法が提供される。すなわち、第三の態様によれば、アルミニウム材の表面に予備陽極酸化により陽極酸化皮膜又はバリヤー層を形成する工程、該予備陽極酸化したアルミニウム材を、ハロゲン化物を含有する電解浴中で陽極電解し、アルミニウム材表面に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴とする機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法が提供される。

【0010】一方、第四の態様の機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法は、アルミニウム材の表面に予備陽極酸化により陽極酸化皮膜又はバリヤー層を形成する工程、該予備陽極酸化したアルミニウム材を、ハロゲ

ン化物を含有する電解浴中で陽極電解し、アルミニウム材表面に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材をアルカリエッティングする工程、アルカリエッティングされたアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を機能性フィラー分散体に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴としている。

【0011】さらに、本発明の第五及び第六の態様によれば、前記第三及び第四の態様の予備陽極酸化処理とハロゲン化物を含有する電解浴中での電解腐食による小孔形成を同時に行う方法が提供される。すなわち、第五の態様によれば、アルミニウム材の表面に、ハロゲン化物を含有する酸性電解液中で  $0.3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$  の電流密度で電解してバリヤー層を形成すると共に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴とする機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法が提供される。

【0012】一方、第六の態様の機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法は、アルミニウム材の表面に、ハロゲン化物を含有する酸性電解液中で  $0.3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$  の電流密度で電解してバリヤー層を形成すると共に多数の小孔を形成する工程、小孔を形成したアルミニウム材をアルカリエッティングする工程、アルカリエッティングされたアルミニウム材を陽極酸化し、アルミニウム材表面及び小孔表面に陽極酸化皮膜を形成する工程、及び陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、上記小孔内に電気泳動法によって機能性フィラー粒子を泳動・析出させる工程を含むことを特徴としている。

【0013】さらに本発明の他の態様によれば、前記各態様の方法に塗装及び/又は電解着色工程を組み合わせた方法が提供される。塗装は、前記したいずれの態様においても、最終段階で行われるが、電解着色工程は、陽極酸化工程後、塗装工程の前の中途段階で行われる。また、本発明によれば、前記したいずれかの態様に従って製造され、アルミニウム材表面に形成した小孔内に機能性フィラーを析着・担持させてなる機能性フィラー担持アルミニウム材が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法の特徴は、通常の大きさの機能性フィラー粒子を電気泳動法により泳動・析出させるために、電解腐食あるいはこれとアルカリエッティングの組合せを利用して  $\mu\text{m}$  オーダ以上の大ささの多数の小孔をア

ルミニウム材表面に形成することを特徴としている。以下、本発明の方法の基本概念を示す図1及び工程流れ図を示す図2を参照しながら説明すると、まず、本発明の基本的な態様（第一の態様）では、アルミニウム材1にハロゲン化物を含有する電解浴中で陽極電解を施し、いわゆる電解腐食（孔食）を施して直径が  $\mu\text{m}$  オーダ以上、好ましくは  $50 \sim 200 \mu\text{m}$  程度、深さ  $30 \sim 100 \mu\text{m}$  程度の多数の小孔2を形成する（図1（A））。

電解腐食の処理時間を長くすると、直径  $2 \sim 5 \text{ mm}$  程度の大きな孔を形成することもできる。その後、陽極酸化を行うことにより、アルミニウム材1の表面及び小孔2の表面に陽極酸化皮膜3を形成する（図1（C））。その後、このように処理したアルミニウム材を機能性フィラー分散体中に浸漬し、電気泳動処理を行うと、陽極酸化皮膜3は電気絶縁層として作用するのでアルミニウム材表面の陽極酸化皮膜上には機能性フィラー粒子4は殆ど析出しないが、小孔2の深部の陽極酸化皮膜厚さは薄いので、そこから電流が流れ、小孔の中だけに機能性フィラー粒子4が泳動・析出するようになる（図1（D））。この第一の態様は、必ずしも最良の態様を示すものではないが、本発明の基本工程をなすものである。

【0015】上記電解腐食により形成される小孔の状態を示すために、NaCl浴（NaClを約  $5 \text{ g}/1$  含む約  $30^\circ\text{C}$  の水溶液）中で陽極電解（ $2 \text{ A/dm}^2 \times 20$  分）を行い、硫酸浴中で通常の陽極酸化処理したアルミニウム材（JIS A 6063の合金）の断面の走査型電子顕微鏡写真を図3として示す。なお、図3に示すアルミニウム材は、陽極酸化皮膜の生成の状態を見るために、上記各処理後にNi浴により  $12 \text{ V}$  の交流電解着色を施した試料である。図3に示されるように、孔食は試料表面部のかなり深いところまで入り組んだ形で進行している。小孔入口は  $20 \sim 100 \mu\text{m}$  程度である。また、小孔の入口近くに宙に浮いたようにアルミニウム部分が残った形になっているが、この部分（例えば、L, M, Nの部分）は一つ一つが元々の6063合金の結晶であると考えられる。NaCl浴での電食が試料表面の或る部位から始まると、電食は横方向や地金方向に進むが、結晶粒界には不純物が多く存在するので、粒界に沿って腐食が進み易く、結晶が宙に浮いた形で残ったり、粒界に沿って様々な方向に洞穴が形成されたような形態になったものと考えられる。

【0016】また、図3に示す試料のEPMAのマッピング分析から陽極酸化皮膜の分布（OとA1）を調査したところ、最表面と小孔の途中までは陽極酸化皮膜が比較的正常に生成していたが、最深部にいくと薄くなっていた。このような最深部のところから電流がよく流れるものと思われる。電食処理後、陽極酸化処理を全体に施したつもりであっても、電気泳動工程の際に小孔の中に優先的に機能性フィラー粒子が析出していくのはこのた

めと思われる。粒界上的一部分にも機能性フィラー粒子が析出していることがあるが、これは、図3のA部に相当する所で、すなわち結晶Lと結晶Mの粒界部分であったものと考えられる。

【0017】前記電解腐蝕では種々の大きさの小孔が形成されるが、特に小さい入口の小孔部分では、電気泳動工程の際に機能性フィラー粒子の大きさによっては目詰りを生じ、小孔を塞ぐように盛り上がった形で機能性フィラー粒子が析出するものと考えられる。また、前記図3に示されるように、宙に浮いたような形のアルミニウム部分(L, M, Nの部分)があるが、これらは小孔の入口を狭くしたり、孔部を小さくしている。このようなアルミニウム部分(L, M, Nの部分)を取り除くことにより、もっと大きな孔になると考えられる。そのため、本発明の方法の第二態様では、電解腐蝕工程後、アルミニウムを溶解する水酸化ナトリウムなどにより化学エッティング処理を行い(図1(B))、より大きな滑らかな孔部を形成するものである。孔部の大きさ、深さ等の形態は、電解腐食の処理条件やアルカリエッティングの処理条件を変えることによりコントロールできる。

【0018】また、電解腐蝕によりアルミニウム材表面に多数の小孔が開いている状態は、意匠的に必ずしも好ましいとはいはず、特に顔料以外の機能性フィラー粒子が小孔内に析着・充填されている場合、種々の色調に着色することが望まれる。そのような場合、前記のように処理されたアルミニウム材表面の陽極酸化皮膜を電解着色したり、あるいは着色顔料や染料を含む塗料を用いてカラー塗装することが好ましい。一方、機能性フィラーとして顔料が用いられて着色されている場合でも、クリヤー塗装を施して保護皮膜を形成することが好ましい。前記電気泳動工程により小孔内に機能性フィラー粒子を析出(付着)させただけでは、たとえ小孔の中に機能性フィラー粒子があり、指でこすって落ちない程度のものであっても不安定であり、しっかりと固定することが望ましい。また、陽極酸化皮膜の耐食性も考慮すると、通常のアルミサッシやパネルのように塗装を施すことが好ましい。塗装方法としては、電着塗装法、静電塗装法、浸漬塗装法など適宜の方法を採用できる。塗装を施すことにより、機能性フィラーは紙や指でこすっても脱離しなくなり、摩擦堅牢性に優れたものとなる。但し、小孔の直径が大きかったり、機能性フィラーの析出量(付着量)が多いときは、塗料が全ての面を覆ってもフラットにならず、艶消し状態の仕上り外観が得られる場合もある。なお、機能性フィラーが調湿材料や消臭・芳香材料などの場合、透湿性や通気性を確保するために通気性のフィルムや紙などを前記のように処理したアルミニウム材表面に貼着することもできる。

【0019】一方、本発明の機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法の第三及び第四態様においては、前記した電解腐蝕工程に先立って予備陽極酸化を行い、図

4(A)に示すようにアルミニウム材1の表面に予めバリヤー層5又は陽極酸化皮膜を形成する。その後、前記したように電解腐蝕を行うことにより、アルミニウム結晶の粒界部分のバリヤー層又は陽極酸化皮膜から選択的に溶解し、多数の小孔2が形成される(図4(B))。これは、前記したように、A1結晶粒界に存在するMgやSi等の合金成分などの不純物が溶出し易いためと考えられる。上記予備陽極酸化工程の目的は、次工程の電解腐蝕工程において、孔食の発生する部位を均一にかつ少なくして、一個一個の孔に電流を集中させて均一で大きな孔を形成させること、及びアルミニウム材のエッジ部への孔食電流の集中を防止することにある。また、後の電気泳動工程においてアルミニウム材の最表面(図3のB部)への機能性フィラーの析出を完全に防止し、小孔内にのみ析出するのを確実にするという効果も得られる。

【0020】前記のように予備陽極酸化を行った場合、電解腐蝕によって生成する小孔2の入口部分には、図4(B)に示すように、バリヤー層5又は陽極酸化皮膜が突出して残り、小孔2の入口を塞ぐような状態となり易い。そのため、電解腐蝕工程後、アルカリエッティングを行って、図4(C)に示すように、小孔2の入口部分に突出するバリヤー層5又は陽極酸化皮膜のエッジ部分を溶解させると共に、小孔2を大きくすることが好ましい。その後の陽極酸化工程による陽極酸化皮膜3の生成(図4(D))及び電気泳動工程による機能性フィラー4の小孔2内への泳動・析出(図4(E))は、前記第一及び第二態様の場合と同様である。また、前記第一及び第二態様と同様に必要に応じて電解着色を行うことができ、また、好ましくは最終段階で塗装を行う。

【0021】以下、前記した本発明の機能性フィラー担持アルミニウム材の製造方法の各工程について詳しく説明する。まず、必要に応じてアルミニウム材表面に脱脂、エッティング等の前処理を施す。なお、ここでいうエッティング処理は、素材のアルミニウム材の表面全体を平滑にすることを目的としており、前記した電解腐蝕工程後のアルカリエッティングとはその目的、効果を全く異なる別個の処理である。

【0022】このように常法に従って前処理したアルミニウム材に、第三及び第四の態様では、予備陽極酸化する。予備陽極酸化は、酸性電解液中で10~200Vの直流又は交流電解を行い、緻密なバリヤー層を形成するか、あるいは後述するような通常の陽極酸化処理により行う。バリヤー層形成に用いる電解液としては、マレイン酸、シュウ酸、マロン酸、スルファミン酸、酒石酸、スルホサリチル酸等の高電圧型有機酸、リン酸、クロム酸、ホウ酸アンモニ等の高電圧型無機酸、及びそれらの混合物を用いることができる。これらはいずれも高電圧型電解質であり、用いる電解質によってバリヤー層形成電圧は異なるが、電解条件としては、電圧10~200

V、好ましくは30~150V、電解時間15秒~10分、好ましくは1~5分程度が適当であり、最も好ましくは3分程度である。電解質の濃度はバリヤー層形成電圧を考慮して設定できるが、0.5~15%程度が適当である。なお、予備陽極酸化を通常の陽極酸化処理により行う場合には、通電時間を短くして、比較的に薄い陽極酸化皮膜、例えば約10μm以下の皮膜厚さの陽極酸化皮膜を形成すれば充分である。

【0023】第一及び第二の態様の場合には前記前処理を施したアルミニウム材、第三及び第四の態様の場合には前記予備陽極酸化したアルミニウム材は、次いで陽極電解して電解腐食(孔食)される。電解腐食に用いる浴としては、NaCl、KF等のハロゲン化物(アルカリ金属のハロゲン化物)を含有する水溶液を好適に用いることができ、その濃度は1~200g/l程度が適当であり、また、浴温は15~40℃程度が好ましい。浴温度が高過ぎると、特に前記予備陽極酸化処理を行っていない場合、アルミニウム材表面が全体的に腐食するので好ましくない。電解条件としては、電流密度0.3~5A/dm<sup>2</sup>程度、好ましくは0.5~3A/dm<sup>2</sup>、電解時間5~60分程度が適当である。電流密度を高くした場合には通電時間を短くでき、また低い電流密度を使用した場合には通電時間を長くすることにより所望の孔食を生じさせることができる。電流密度が0.5A/dm<sup>2</sup>未満の場合又は電解時間が5分未満の場合、充分な大きさの小孔を形成し難くなり、一方、電流密度が5A/dm<sup>2</sup>を超える場合又は電解時間が60分を超える場合、孔食が過剰に進んで形成される孔同士がくつ付いた状態となり、また電気エネルギー消費の経済的観点からも好ましくない。また、形成される小孔の大きさの均一性を向上させ、また電解腐食によって溶解したAl<sup>3+</sup>を浴中に溶解させ、小孔内での水酸化アルミニウムの生成及びその沈殿を防止するために、電解腐食に用いる浴中に硫酸、リン酸、シウ酸等の無機酸又は有機酸の一種以上を0~10%程度添加することができる。なお、前記バリヤー層形成と電解腐食を单一の工程で同時に第五及び第六の態様の場合、前記した処理条件の範囲内で適宜設定できるが、ハロゲン化物を含有する酸性電解液中の電解は、陽極電解の場合には電流密度0.3~5A/dm<sup>2</sup>程度、好ましくは0.5~3A/dm<sup>2</sup>、また交流電解の場合には直流成分として0.3~3.0A/dm<sup>2</sup>の電流密度で行なうことが好ましい。また、浴中に添加する酸としては、後述する陽極酸化処理や前述した予備陽極酸化処理に用いる酸を使用できる。

【0024】第二、第四及び第六の態様においては、前記電解腐食工程度後、アルカリエッティングが行われるが、その処理条件としては、NaOH、KOH等の強アルカリの5~10%程度の水溶液を用い、10秒~10分程度、好ましくは1~5分程度の処理時間が適当である。また、エッティング効果を上げるために、処理液を加

温することが好ましい。処理液を加温した場合、例えば40℃での処理時間は30秒~6分、50℃での処理時間は20秒~3分程度が好ましい。過剰にエッティングすると、バリヤー層やアルミニウム材の溶解が進み過ぎて小孔がなだらかな凹部になり易いので好ましくない。

【0025】前記した各処理の後に行なう陽極酸化は、常法に従って行なうことができ、前記のように処理したアルミニウム材を陽極に接続して直流電解、又は交流電解もしくは交直重疊電解することにより陽極酸化皮膜を形成する。すなわち、周知の無機酸及び/又は有機酸電解液、例えば、硫酸、クロム酸、リン酸等の無機酸、あるいはこれらの混酸、またシウ酸、マロン酸等の有機酸、あるいはこれらの混酸、さらには上記無機酸と有機酸との混酸などを含有する電解液中で、直流もしくはこれに類似の電流波形又は交流波形、交直重疊波形を使用して、前記アルミニウム材を陽極酸化する。陽極酸化処理の印加電圧、印加時間等は常法通りで充分であるが、通常、処理液の種類にもよるが、5~100Vの範囲で行なう。5V未満では希望する陽極酸化皮膜厚を得るのに長時間必要となり、生産性が悪く、一方、100Vを越えると皮膜厚のバラツキが大きく、また高電圧での処理のためエネルギー的にも無駄が大きいので望ましくない。なお、前記した予備陽極酸化を通常の陽極酸化処理により行った場合、その電圧よりも上記電解腐食後の陽極酸化処理の電圧を高くする必要がある。

【0026】前記処理によって陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム材の小孔内には、電気泳動処理により機能性フィラーが泳動・析出される。機能性フィラーとしては種々の物質を用いることができる。例えば着色顔料を用いることにより、アルミニウム材を種々の色及び模様に着色でき、意匠的効果を上げることができ、また発光顔料(蓄光顔料、蛍光顔料)を用いることにより、夜間において景観材の意匠的・装飾的効果を上げたり、建築材の安全標識やエクステリア材、サインボード等の模様、標識などの発光表示ができる。また、磁性材料を用いることにより、磁性アルミニウム材が得られる。さらにアルミニウム材表面の小孔内に機能性フィラーとして調湿材料を析着することにより、空気中の湿気を吸放出し、部屋内の湿度を調整する機能を発揮する室内建築部材として又は壁パネルとして使用でき、また、アルミサッシ窓の室内側形材に同処理をしたアルミサッシを用いることにより、アルミサッシが結露するのを防止できる。一方、芳香材料を析着することにより、空気中に芳香を放つだけでなく室内のたばこの臭い等も消すことができ、消臭・芳香作用を発揮する。

【0027】機能性フィラー分散体としては水分散体を用いることもできるが、機能性フィラー自体が電気泳動性を有さない場合、あるいは分散性や小孔内への付着性が悪い場合は、分散剤もしくはバインダーとして陰イオン性の高分子活性剤、例えばナフタリンスルホン酸のホ

ルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩や、アクリル酸- $\alpha$ -チレン共重合体、スチレン- $\alpha$ -マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性单量体の重合物やその変性樹脂等の水溶性樹脂を用いることが好ましい。これらの分散剤もしくはバインダーは、機能性フィラー100重量部当り1~500重量部、好ましくは10~200重量部程度の割合で用いることができる。また、樹脂の水に対する溶解性の向上のためにエタノール等のアルコール類、エチレングリコール等のグリコール類、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類等の水溶性有機溶剤を分散体中50重量%以下、好ましくは30重量%以下の割合で添加することもできる。さらに、分散剤もしくはバインダーの溶解や分散の安定剤として、アルカリや種々の添加剤を加えることができ、またpHの調整等のための薬品を加えることもできる。

【0028】着色顔料には無機顔料と有機顔料があり、無機顔料としてはカーボンブラック、酸化チタン、酸化ケイ素等が挙げられ、その耐久性は充分満足できるが、特にカーボンブラックは粒子径を非常に小さくし易く、本発明の方法に好適に用いることができる。有機顔料としては、従来公知の種々の有機顔料が使用でき、特定のものに限られないが、着色性及び耐光性、耐候性、耐熱性、耐溶剤性等の耐久性に優れた高品位の有機顔料を好適に用いることができる。この部類に属するものには、縮合アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、及びペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、キノフタロン系、金属錯体系等の縮合多環顔料等がある。

【0029】発光顔料としては、長残光性蛍光物質である蓄光顔料、例えば酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、アルミナ、酸化セリウム等の短周期率表におけるIIa族、IIIa族、及びIIIb族に属する元素の金属酸化物の少なくとも一種に、賦活剤又は共賦活剤としてのSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb及びLuから選ばれた少なくとも一種の希土類元素を混合し、焼結させた一種のセラミックス構造を有するもの、特にSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に希土類元素をドープさせた蓄光顔料(特許第254382号参照)を好適に用いることができる。その他、代表的燐光体である亜鉛又はアルカリ土類の硫化物や、フルオレセイン、フルオレン等の蛍光物質も用いることができる。発光顔料は前記着色顔料等の他の機能性フィラーと共に用いることができる。

【0030】磁性材料としては、フェライト、センダスト、アルニコ磁石粉末など、従来公知の各種磁性粉末を用いることができる。また、調湿材料としては、カオリナイト質粘土やモンモリナイト質粘土のような層間化合物が挙げられる。また、アルミナ粒子を少量の有機系

保水剤、例えばトラガカントゴムのような天然物や、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの合成高分子と共に水添混練して粘土質状にした保水機能を有するアルミニナ質粘土も用いることができる。一方、芳香材料としてはベンゼン核を持つ炭素環式化合物などを用いることができる。

【0031】前記機能性フィラー粒子の分散体は、前記したような分散剤などと共にサンドミル、ロールミル、ボールミル等の分散機で充分に分散させて安定な水分散体を得ることができる。また、サンドミル等で分散させる前に、前もって機能性フィラー粒子にプラズマ処理などの表面処理を施しておくことにより、より安定性に優れた水分散体を得ることができる。あるいは、濃硫酸等に溶解する機能性フィラーについては、一度濃硫酸等に溶解し、それを水中に加えて、より微細な機能性フィラー粒子として析出させる方法を単独で又は前記方法と併用して採用することができる。また、分散の後、所望のフィラー濃度となるようにこれを希釈し、濾過等によって粗大粒子を取り除くこともできる。この時の分散体粘度は低い方が分級効率が良い。1回の分級処理で目的の粒度に達しない時には、複数回分級を繰り返すことができる。

【0032】アルミニウム材表面の小孔中への電気泳動による機能性フィラーの析出を好適に行うためには、分散体中の樹脂で被覆される機能性フィラーが負でより大きな表面電荷(ゼータ電位)を持つ方が好ましく、このため使用する樹脂は塩基性である方が好ましい。一方、分散体中の機能性フィラーのゼータ電位は負であるので、陽極として陽極酸化処理したアルミニウム材を用いて電気泳動を行うことができる。ゼータ電位の値は-10mV以下程度であれば好適に粒子が電気泳動し、アルミニウム材の小孔中に析出・充填される。

【0033】機能性フィラー分散体としては、形成される小孔の大きさに応じて平均粒子径100μm以下、好ましくは1~50μmの機能性フィラーの分散体が用いられる。また、該分散体の浴の条件としては、機能性フィラーの濃度は好ましくは50g/l以下、より好ましくは5~40g/l、浴の温度は好ましくは30℃以下、より好ましくは15~25℃、浴のpHは10以下が望ましく、より好ましくは8.5~9.5である。このような範囲に調整された機能性フィラー分散体中で、前記のような処理により多数の小孔が形成された陽極酸化アルミニウム材を陽極として、電気泳動処理すると、高い泳動電圧でも機能性フィラーの陽極酸化皮膜表面への異常析出が起こらない為、広い電圧範囲で小孔内への機能性フィラーの泳動・析出が可能となる。浴中の機能性フィラーの濃度が50g/lを越えて高くなると、濃度が大きいため機能性フィラーが凝集し易くなり、陽極

酸化皮膜表面に析出し易くなり、逆に5g/1未満であると、小孔内への充分な量の機能性フィラーを泳動・析出でき難くなるので好ましくない。また、浴のpHが低過ぎると、機能性フィラーの表面電位が低くなり、凝集し易く、陽極酸化皮膜表面に析出し易くなるので好ましくない。一方、pHが高過ぎてアルカリ性が強くなると、小孔内に析出した機能性フィラーが再び溶解もしくは分散し易くなるため好ましくない。

【0034】電気泳動法としては、直流電圧を低電圧より高電圧へ一定の昇圧速度で所望の機能性フィラー析出量になるまで走査する直流電圧走査法、及び定電圧で所定時間電解する直流定電圧法等により行うことができる。電気泳動処理の条件は、陽極酸化の条件、使用する機能性フィラーフィルム及び所望の析出量等に応じて適宜設定することができる。例えば直流定電圧電解法で電気泳動を行う場合、泳動電圧が高くなるにしたがい機能性フィラーの析出量は多くなる。泳動電圧が高くなり過ぎると機能性フィラーの陽極酸化皮膜表面への異常析出が始まるが、機能性フィラーの濃度が高くなると異常析出する電圧が高くなるため、良好な析出状態が得られる。一方、低い電圧では、機能性フィラーの濃度が高いと小孔内への析出むらの発生がみられる。そのため、機能性フィラーの濃度に応じて一般に100V以下、好ましくは10~50Vの範囲に設定することが望ましい。また、泳動電圧が低い場合、浴温度が高くなるにしたがって機能性フィラーの析出量は多くなるが、高電圧では大きな差はみられない。しかし、高電圧では、浴温度が高いと機能性フィラーの陽極酸化皮膜表面への異常析出が起り易くなる。従って、浴温度は30°C以下に設定することが望ましい。

【0035】なお、機能性フィラーの粒子径が大きい場合、スムーズな電気泳動が生じ難くなり易い。例えば、比較的大きな粒子径の顔料と分散剤としての前記したような樹脂を含む分散体を攪拌した後、静置した状態で電気泳動を行うと、アルミニウム材を斜めにセットした時に上に向く面の小孔内にのみ顔料が析出（付着）する。すなわち、顔料の析出（付着）は、主として攪拌終了後に沈降する顔料によって生じたものと考えられる。しかし、顔料析出面に水道水を勢いよく当てても、顔料の脱離は生じない。これは、まず分散体中の上記のような樹脂が小孔の奥の方から流れる電流によって電気泳動塗装（電着塗装）と同様に小孔の内表面に樹脂として析出し、それと同時に付近に存在する機能性フィラーの一部が泳動と落下により付着し、樹脂に固着するためと考えられる。従って、より効率の良い顔料析出（付着）を行うためには、顔料を樹脂でコーティングし、少しでも電気泳動し易くすることが好ましい。また、処理すべきアルミニウム材の両面に顔料の泳動・析出を行うためには、常に分散体を攪拌しながら電気泳動処理を行うことが好ましい。なお、この場合、顔料の泳動・析出量が少

なくなり易いので、印加電圧を高くすることが望ましい。

【0036】本発明の別の態様によれば、前記のような処理により得られたアルミニウム材の陽極酸化皮膜に、電解着色を施す。これによって、均一な種々の色調に着色された機能性アルミニウム材が得られる。電解着色法としては従来公知の方法を適宜採用することができる。電解着色法に用いられる金属塩としては、例えニッケル、コバルト、クロム、銅、カドミウム、チタン、マンガン、モリブデン、カルシウム、マグネシウム、バナジウム鉄、金、銀、鉛及び亜鉛などの硝酸塩、塩酸塩、シウム酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、クロム酸塩、リン酸塩などが挙げられる。電解着色法は、これらの金属塩と、鉱酸又は有機酸（例えホウ酸、硫酸、シウム酸、リン酸、クロム酸、スルファミン酸）、好ましくは弱酸、それらのアンモニウム塩、アミノ塩、イミノ塩等を含む着色浴中で、交流電解、直流陰極電解又は交直重疊電解などの適宜の電流波形を用いて、5~75V程度の電圧で電解処理する。それによって、陽極酸化皮膜はブロ

10 ズ、アンバー、黒、緑、青、褐色などの各種色調に着色される。陽極酸化処理の電圧にもよるが、一般に、電解電圧が5V未満では、陽極酸化皮膜の電気抵抗が大きくて電流が流れないとため、電解着色浴中の金属イオンの分極は殆ど行われず、着色不能となる。一方、電解電圧が75Vを超えると、陽極酸化皮膜の破壊や剥離が生じ易くなる。このようにして得られたアルミニウム材の着色皮膜には、さらに必要に応じてクリヤー塗装を施すことが出来る。

【0037】  
20 30 【実施例】以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。

【0038】実施例1  
常法に従って脱脂、エッティング、中和処理をしたアルミニウム材A6063を陽極とし、NaClを5g/1含有する29°Cの水溶液中で電流密度2A/dm<sup>2</sup>で20分間電解を行った。次いで、これを水洗した後、硫酸電解浴中でDC14Vで35分間陽極酸化を行った。次に、このように陽極酸化したアルミニウム材を、N夜光顔料（根本特殊化学（株）製、平均粒径10μm）10g/1及びアクリル・スチレン樹脂100ml/1を含有する分散体中に浸漬し、DC35Vで90秒間電気泳動処理を行った。このように処理して得られたアルミニウム材表面の光学顕微鏡写真を図5に示す。同図から明らかなように、微視的に見て疎らに分散した黒点状の約100μmの小孔内にN夜光顔料が析出している発光性アルミニウム材が得られた。

【0039】実施例2  
常法に従って脱脂、エッティング、中和処理をしたアルミニウム材A6063を陽極とし、硫酸を180g/1含

15 有する電解液中、DC 14 Vで25秒間予備陽極酸化を行った。次いで、これを、NaClを10 g/1含有する29℃の水溶液中で電流密度2 A/dm<sup>2</sup>で30分間陽極電解を行った。その後、これを水洗した後、硫酸電解浴中でDC 14 Vで25分間陽極酸化を行った。次に、このように陽極酸化したアルミニウム材を、N夜光顔料（根本特殊化学（株）製、平均粒径10 μm）10 g/1及びアクリル・スチレン樹脂100m1/1を含有する水分散体中に浸漬し、DC 30 Vで90秒間電気泳動処理を行った後、アクリル系クリヤー塗料を用いてDC 170 Vで電着塗装を行った。このように処理して得られたアルミニウム材表面の光学顕微鏡写真を図6に示す。同図から明らかなように、約100 μmの小孔内にN夜光顔料が析出していた。得られた発光性アルミニウム材は、黒点状の小孔部分が微視的に見て疎らに分散した、全体として石材のようなグレー色の外観を有していた。

#### 【0040】実施例3

常法に従って脱脂、エッチング、中和処理をしたアルミニウム材A6063を陽極とし、リン酸を30 g/1、マレイン酸を30 g/1含有する32℃の電解液中、DC 120 Vで3分間電解を行い、アルミニウム材表面にバリヤー層を生成させた。次いで、これを、NaClを10 g/1含有する29℃の水溶液中で電流密度2 A/dm<sup>2</sup>で20分間陽極電解を行った。その後、これを水洗した後、50℃の5%NaOH水溶液に1.5分間浸漬し、アルカリエッティングを行った後、水洗し、硫酸電解浴中でDC 14 Vで25分間陽極酸化を行った。次に、このように陽極酸化したアルミニウム材を、N夜光顔料（根本特殊化学（株）製、平均粒径10 μm）10 g/1及びアクリル・スチレン樹脂100m1/1を含有する水分散体中に浸漬し、DC 30 Vで90秒間電気泳動処理を行った後、アクリル系クリヤー塗料を用いてDC 190 Vで電着塗装を行った。このように処理して得られたアルミニウム材表面の光学顕微鏡写真を図7に示す。同図から明らかなように、約50~800 μmの種々の大きさの小孔内にN夜光顔料が析出していた。得られた発光性アルミニウム材は、N夜光顔料が析出した大きな穴が点在した、全体として軽石のような風合いを有していた。

#### 【0041】実施例4

常法に従って脱脂、エッチング、中和処理をしたアルミニウム材A6063を陽極とし、NaClを5 g/1含有する29℃の水溶液中で電流密度2 A/dm<sup>2</sup>で20分間電解を行った。その後、これを水洗した後、50℃の5%NaOH水溶液に1.5分間浸漬し、アルカリエッティングを行った後、水洗し、硫酸電解浴中でDC 14 Vで25分間陽極酸化を行った。次に、このように陽極酸化したアルミニウム材を、硫酸ニッケル30 g/1、硫酸マグネシウム10 g/1、ホウ酸15 g/1、硫酸

アンモニウム30 g/1、チオ硫酸ナトリウム0.8 g/1を含有するpH 5.8の電解着色浴中でAC 12 Vで交流電解を行い、プロンズ色に電解着色した後、N夜光顔料（根本特殊化学（株）製、平均粒径10 μm）10 g/1及びアクリル・スチレン樹脂100m1/1を含有する水分散体中に浸漬し、DC 30 Vで90秒間電気泳動処理を行った。その後、アクリル系クリヤー塗料を用いてDC 190 Vで電着塗装を行った。このように処理して得られたアルミニウム材表面の光学顕微鏡写真を図8に示す。同図から明らかなように、微視的に見て疎らに分散した黒点状の約100 μmの小孔内にN夜光顔料が析出している発光性アルミニウム材が得られた。

#### 【0042】実施例5

常法に従って脱脂、エッチング、中和処理をしたアルミニウム材A6063を陽極とし、NaClを10 g/1、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を2 g/1含有する29℃の水溶液中で電流密度2 A/dm<sup>2</sup>で20分間陽極電解を行った。次いで、これを水洗した後、硫酸電解浴中でDC 14 Vで35分間陽極酸化を行った。その後、このように陽極酸化したアルミニウム材を、N夜光顔料（根本特殊化学（株）製、平均粒径10 μm）10 g/1及びアクリル・スチレン樹脂100m1/1を含有する水分散体中に浸漬し、DC 35 Vで90秒間電気泳動処理を行った。このように処理して得られたアルミニウム材は、その表面に、実施例1と同様に、微視的に見て疎らに分散した黒点状の小孔内にN夜光顔料が析出している発光性アルミニウム材であった。

#### 【0043】実施例6

常法に従って脱脂、エッチング、中和処理をしたアルミニウム材A6063を陽極とし、リン酸を30 g/1、マレイン酸を30 g/1含有する32℃の電解液中、DC 120 Vで2分間電解を行い、アルミニウム材表面にバリヤー層を生成させた。次いで、NaClを10 g/1、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を2 g/1含有する29℃の水溶液中で電流密度2 A/dm<sup>2</sup>で20分間陽極電解を行った。次いで、これを水洗した後、硫酸電解浴中でDC 14 Vで35分間陽極酸化を行った。その後、このように陽極酸化したアルミニウム材を、N夜光顔料（根本特殊化学（株）製、平均粒径10 μm）10 g/1及びアクリル

40 ・スチレン樹脂100m1/1を含有する水分散体中に浸漬し、DC 35 Vで90秒間電気泳動処理を行った。このように処理して得られたアルミニウム材は、その表面に、実施例1と同様に、微視的に見て疎らに分散した黒点状の小孔内にN夜光顔料が析出している発光性アルミニウム材であった。

#### 【0044】実施例7

常法に従って脱脂、エッチング、中和処理をしたアルミニウム材A6063を陽極とし、NaClを10 g/1、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を2 g/1含有する29℃の水溶液中で電流密度2 A/dm<sup>2</sup>で20分間陽極電解を行った。次

いで、これを水洗した後、50℃の5%NaOH水溶液に1.5分間又は4分間浸漬し、アルカリエッティングを行った後、水洗し、硫酸電解浴中でDC14Vで35分間陽極酸化を行った。その後、このように陽極酸化したアルミニウム材を、N夜光顔料（根本特殊化学（株）製、平均粒径10μm）10g／1及びアクリル・スチレン樹脂100m1／1を含有する水分散体中に浸漬し、DC35Vで90秒間電気泳動処理を行った。このように処理して得られたアルミニウム材は、アルカリエッティングを1.5分間又は4分間行つたいずれのものも、小孔の大きさは多少異なるものの、その表面に、実施例1と同様に、微視的に見て疎らに分散した黒点状の小孔内にN夜光顔料が析出している発光性アルミニウム材であった。

#### 【0045】実施例8

常法に従って脱脂、エッティング、中和処理をしたアルミニウム材A6063を陽極とし、リン酸を30g／1、マレイン酸を30g／1含有する32℃の電解液中、DC120Vで2分間電解を行い、アルミニウム材表面にバリヤー層を生成させた。次いで、NaClを10g／1、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を2g／1含有する29℃の水溶液中で電流密度2A／dm<sup>2</sup>で20分間陽極電解を行った。次いで、これを水洗した後、50℃の5%NaOH水溶液に1.5分間又は4分間浸漬し、アルカリエッティングを行った後、水洗し、硫酸電解浴中でDC14Vで35分間陽極酸化を行った。その後、このように陽極酸化したアルミニウム材を、N夜光顔料（根本特殊化学（株）製、平均粒径10μm）10g／1及びアクリル・スチレン樹脂100m1／1を含有する水分散体中に浸漬し、DC35Vで90秒間電気泳動処理を行った。このように処理して得られたアルミニウム材は、アルカリエッティングを1.5分間又は4分間行つたいずれのものも、小孔の大きさは多少異なるものの、その表面に、実施例1と同様に、微視的に見て疎らに分散した黒点状の小孔内にN夜光顔料が析出している発光性アルミニウム材であった。

#### 【0046】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、アルミニウム材表面に、比較的に簡単な処理工程で、μmオーダ以上の小孔を多数形成し、該小孔内に機能性フィラー粒子を析着・担持させることができる。従って、種々の機能性フィラーを担持するアルミニウム材を再現性良好に製造でき、しかも機能性フィラーは小孔内に析着

・担持されているため傷にも強く、簡単に脱離する共に、その使用量も従来の塗装法などに比べて少なくて済むため、塗膜に悪影響を及ぼすこともない。また、最終工程で塗装を施すことにより、皮膜性能に優れ、屋外で用いられても充分な耐光性、耐久性を示し、しかも仕上塗装の厚さも数μmで済むため、コスト的にも有利である。その結果、着色、発光、調湿、磁化、芳香等の種々の機能を付与した、建築内外装用の形材やパネル材、装飾材の他、電気製品フレームや、看板等の景観材など、各種分野において用いられる機能性アルミニウム材を生産性良く、かつ比較的に低コストで製造でき、着色に対する多様化、生活空間における快適さや高品質素材に対するニーズに充分に応えることができる。また、機能性フィラーとして顔料、蓄光顔料等の着色物質、発光物質を用いることにより、変・褪色もなく、堅牢で色鮮やかな所望の色に着色又は発色したり、また、マスキング印刷法あるいはさらに脱色法と組み合わせることにより、文字、図形等の微細なパターンの耐久性に優れた着色模様又は発光模様を形成したアルミニウム材を比較的簡単に製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の基本概念を工程順に示す概略断面図である。

【図2】本発明の方法の工程流れ図である。

【図3】電解腐食させた後に陽極酸化及び電解着色を行ったアルミニウム材の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】本発明の方法の別の態様を工程順に示す概略断面図である。

【図5】実施例1で得られたアルミニウム材表面の光学顕微鏡写真である。

【図6】実施例2で得られたアルミニウム材表面の光学顕微鏡写真である。

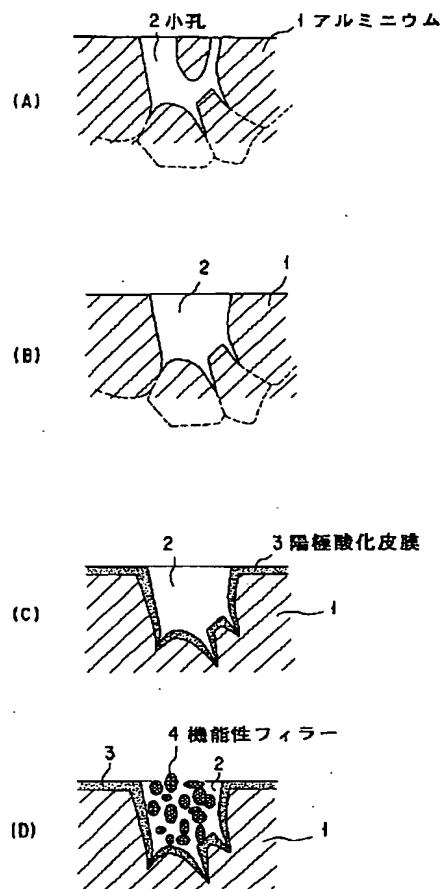
【図7】実施例3で得られたアルミニウム材表面の光学顕微鏡写真である。

【図8】実施例4で得られたアルミニウム材表面の光学顕微鏡写真である。

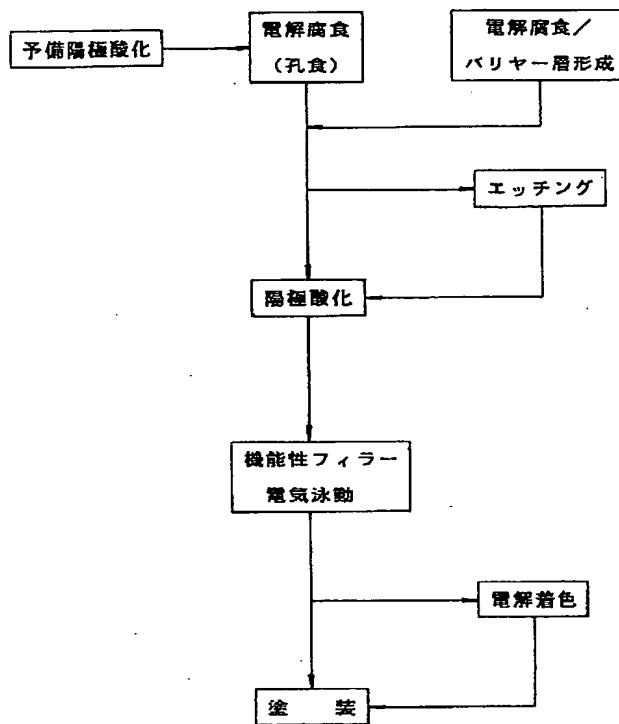
#### 【符号の説明】

- 1 アルミニウム材
- 2 小孔
- 3 陽極酸化皮膜
- 4 機能性フィラー
- 5 バリヤー層

【図1】



【図2】



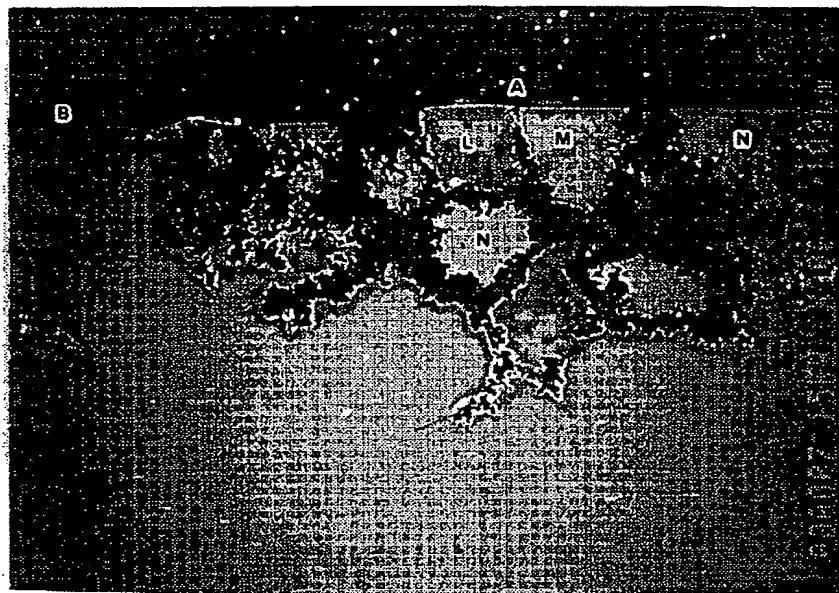
【図5】

図面代用写真

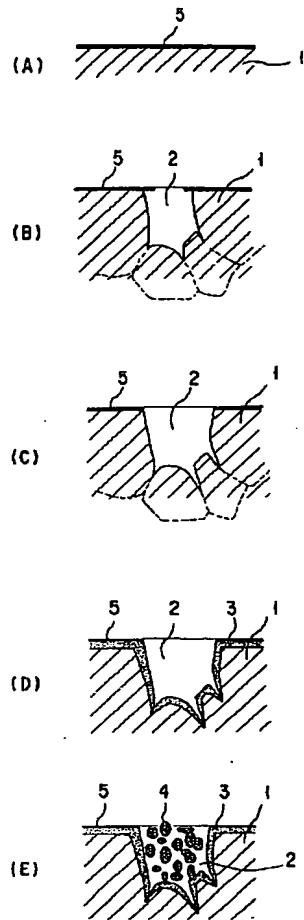


【図3】

図面代用写真



【図4】



【図6】

図面代用写真



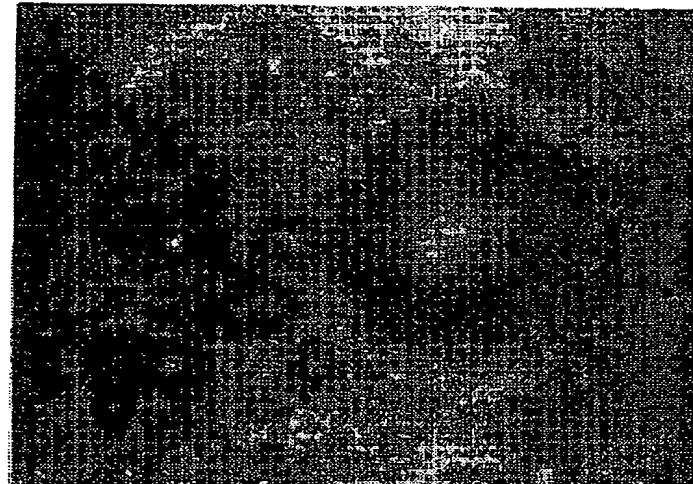
**BEST AVAILABLE COPY**

(13)

特開平11-217694

【図7】

図面代用写真



【図8】

図面代用写真

